防 衛 庁 規 格

NDS
K 4824

窒素酸化物迅速試験方法　目次

制 定 平成13.12.20

1．　適用範囲 …… 1

2．　引用規格 …… 1

3．　用語の定義 …… 1

4．　試料 …… 1

5．　装置及び器具 …… 1

6．　試験場所 …… 2

7．　操作 …… 2
7.1 NOx化学発光分析計の校正 …… 2
7.2 試験装置 …… 2
7.3 安全管理 …… 2
7.4 測定 …… 3
7.4.1 フロー法 …… 3
7.4.2 バッチ法 …… 3
7.5 計算 …… 4
7.5.1 フロー法 …… 4
7.5.2 バッチ法 …… 4

付図１　窒素酸化物迅速試験方法で用いる試料ビンの構造例 …… 5
付図２　窒素酸化物迅速試験方法における試験装置の配置図例 …… 6
付図３　窒素酸化物迅速試験方法（フロー法）による測定結果の例 …… 7
付図４　窒素酸化物迅速試験方法（バッチ法）による測定結果の例 …… 7

解説 …… 8

解説付図１　窒素酸化物迅速試験方法（バッジ法）による発射薬の窒素酸化物量測定結果と耐熱試験における耐熱試験時間との関係 …… 10
解説付図２　窒素酸化物迅速試験方法（フロー法）による発射薬の窒素酸化物発生速度の経年変化特性 …… 10

防 衛 庁 規 格

NDS
K 4824

窒素酸化物迅速試験方法

制 定 平成 13.12.20

1． 適用範囲 この規格は，無煙火薬のうち発射薬，点火薬及び無煙火薬の原料の経年変化による安定度の程度を詳細かつ迅速に評価するために行う試験方法について規定する。

2． 引用規格 次に掲げる文書は，この規格に引用されることによって，この規格の規定の一部を構成する。これらの文書は，その最新版を適用する。

JIS B 7982　排ガス中の窒素酸化物自動測定器
JIS B 8402　測定方法及び測定結果の正確さ（真度及び精度）
NDS Y 0001　弾薬用語

3． 用語の定義 この規格で用いる主な用語の定義は，NDS Y 0001 によるほか，次による。

a) **窒素酸化物** 一酸化窒素と二酸化窒素の含量であり，一般的に NOx と略称される化合物群。

b) **試料ガス** 試料より発生する窒素酸化物を含んだガス。

c) **NOx 化学発光法** 自動車の排気ガス及び大気中等に含まれる微量な窒素酸化物の定量を可能とする分析方法。試料ガス中の二酸化窒素を一酸化窒素に変換する触媒を充填したコンバータにより試料ガスを前処理した後，一酸化窒素を人工的に発生させたオゾンと化学反応させ，反応時に放出される光（化学発光）の強度を測定することにより，試料ガス中の窒素酸化物を定量する。

d) **無煙火薬試料** 無煙火薬のうち発射薬，点火薬及び無煙火薬の原料として用いられる火薬類であり，本規格で記述される試験に用いる試料。

e) **ゼロレベル** 窒素酸化物を含まない状態での NOx 化学発光分析計が示す窒素酸化物量の値。

f) **スパンレベル** NOx 化学発光分析計のゼロレベルを校正した状態における NOx 化学発光分析計の各測定レンジにおける窒素酸化物量の最大値。

4． 試料 0.1 mg まで正しくはかった 5g から 10g の範囲の無煙火薬試料を用いる。

5． 装置及び器具

a) **NOx 化学発光分析計** JIS B 7982 に規定される化学発光分析計を用いるものとする。

b) **試験ビン** **付図１**に示すようなねじ口及びおとしこみを有するガラス器具を用いるも

のとする。試験ビンは，容量 150ml から 250ml のものを用いる。

c) **充填材**　直径薬 3mm のガラス球を用いるものとする。

d) **恒温水槽**　65±１℃で恒温可能なものを用いるものとする。

e) **試料袋**　ポリエチレン及びポリエステル繊維製で，試料ガスの流通の良いものを用いるものとする。

f) **スパン調整用ガス**　JIS B 7982 に規定される標準ガスを用いるものとする。

g) **ゼロ調整用ガス**　99.99 vol%以上の純度の窒素ガスを用いるものとする。

h) **ガス導管**　テフロンチューブもしくはテフロンを内面にコーティングしたチューブを用いるものとする。

i) **ガス切替コック**　テフロン製のものを用いるものとする。

6．試験場所　本試験方法で用いる NOｘ化学発光分析計は，分析計設置場所の温度及び湿度変化に対し，ゼロレベル，スパンレベル及び感度が変化する場合があるため，可能な限り恒温恒湿の屋内で行うことが望ましい。その他の試験場所に関する規定は，用いる NOｘ化学発光分析計の取扱説明書によるものとする。

7．操作

7.1　NOｘ化学発光分析計の校正

a) NOx 化学発光分析計の校正は，試験開始前に実施するものとし，校正法は，JIS B 7982 及び用いる NOｘ化学発光分析計の取扱説明書によるものとする。

b) 校正終了後，JIS B 7982 及び用いる NOx 化学発光分析計の取扱説明書により，二酸化窒素を一酸化窒素に変換するコンバータの変換効率を測定するものとする。

c) NOx 化学発光分析計のゼロレベル，スパンレベル及び感度は時間の経過に伴って変化する可能性があるため，無煙火薬試料測定中適宜に校正を繰り返すことが望ましい。

7.2　試験装置　試験は**付図２**を参考とする配置により行うものとする。

7.3　安全管理

a) 経年変化した無煙火薬試料は，試験における取扱い及び加熱により，発火もしくは急激なガス圧力の上昇により試験ビンが破裂する恐れがあるため，危害予防上観察者は，手袋及び保護眼鏡を使用して試験をしなければならない。

b) 試験終了後，試験に用いた無煙火薬試料は，安定度が低下している恐れがあるため，取扱いには十分に注意し，出来るだけ速やかに処分する。

c) その他の安全管理については，関連法令等による他，各試験場の取扱い規則による。

7.4　測定

7.4.1　フロー法

a)　試験ビン，充填材，ガス導管及びガス切替コックを，有機溶剤で洗浄し，十分乾燥させておく。また，試料袋は，各試験毎新しいものを用いるものとする。

b)　試験ビンに充填材を試験ビンのねじ式栓上部までの高さの約 1/3 まで詰める。

c)　無煙火薬試料を試料袋に詰め，試験ビン内の充填材の上に乗せる。

d)　NOｘ化学発光分析計の試料ガス流入口に試料ビンを取付けない状態で窒素酸化物量を測定し，背景窒素酸化物量とする。また，NOx 化学発光分析計へのガス流入量を記録する。

e)　試料ビンを閉じ，ガス導管及びガス切替コックを**付図 2** に示すように配管した後，65± 1 ℃に調温した恒温水槽に浸す。

f)　試料ビンの外気流入側及び外気流出側に取付けたガス切替コックを用いて試料ビン内で発生する試料ガスを NOｘ化学発光分析計へ導入し，試料ガス中の窒素酸化物量の時間変化を測定する。この時，NOx 化学発光分析計への試料ガス流入量が，背景窒素酸化物量測定時と同じであることを確認する。

g)　試料ガス中の窒素酸化物量の時間変化がなくなった時点において試料ビンを恒温水槽から取り出し，配管を取り外した後，NOｘ化学発光分析計の試料ガス流入口に試料ビンを取付けない状態で窒素酸化物量を再度測定し，測定した背景窒素酸化物量が，無煙火薬試料測定前の値と同等であることを確認する。

h)　恒温水槽から取り出した試験ビンは，中の無煙火薬試料が十分冷却された後，ピンセット等で試料ビンより取り出し，速やかに処分する。

7.4.2　バッチ法

a)　試験ビン，充填材，ガス導管及びガス切替コックを，有機溶剤で洗浄し，十分乾燥させておく。 また，試料袋は，各試験毎新しいものを用いるものとする。

b)　試験ビンに充填材を高さ約 1/3 まで詰める。

c)　無煙火薬試料を試料袋に詰め，試験ビン内の充填材の上に乗せる。

d)　試料ビンを閉じ，ガス導管及びガス切替コックを**付図 2** に示すように配管した後，65± 1 ℃に調温した恒温水槽に浸す。

e)　試料ビン内に外気を流通させた状態で 30 分以上放置する。

f)　試料ビンの外気流入側及び外気流出側に取付けたガス切替コックを用いて試料ビン内を密封し，所定時間無煙火薬試料より発生する試料ガスを，試料ビン内に蓄積させる。

g)　試料ビンの外気流入側及び外気流出側に取付けたガス切替コックを用いて試料ビン内に蓄積された試料ガスを NOx 化学発光分析計へ導入し，試料ガス中の窒素酸化物量の時間変化を測定する。なお，測定データの記録は，試料ビン内に蓄積された試料ガスを NOｘ化学発光分析計へ導入する以前より開始し，試料ガス導入前の値を背景窒素酸

化物量とする。また，NOx 化学発光分析計への試料ガス流入量を記録する。

h) 恒温水槽から取り出した試験ビンは，中の無煙火薬試料が十分冷却された後，ピンセット等で試料ビンより取り出し，速やかに処分する。

7.5 計算

7.5.1 フロー法 付図 3 に示すような試料ガス中の窒素酸化物量の時間変化より，試料ガス中の窒素酸化物量が一定となる値を求め，NOx 化学発光分析計への試料ガス流入量，背景窒素酸化物量及び試料量を用いて次式により，無煙火薬試料より発生する窒素酸化物発生速度を計算する。

$$v = \frac{(V - V') \times L}{W}$$

ここに， v ： 無煙火薬試料より発生する窒素酸化物発生速度(ppm l min^{-1} g^{-1})

V ： 試料ガス中の窒素酸化物量が一定となった時の値(ppm)

V'： 背景窒素酸化物量の値(ppm)

L ： NOx 化学発光分析計への試料ガス流入量(l min^{-1})

W ： 試料量(g)

7.5.2 バッチ法 付図 4 に示すように，測定した試料ガス中の窒素酸化物量の時間変化の曲線より，試料ガス中の窒素酸化物量の積分値を求め，NOx 化学発光分析計への試料ガス流入量及び試料量を用いて次式により，無煙火薬試料より発生する所定時間試験ビンを密封した際に発生した窒素酸化物量を計算する。

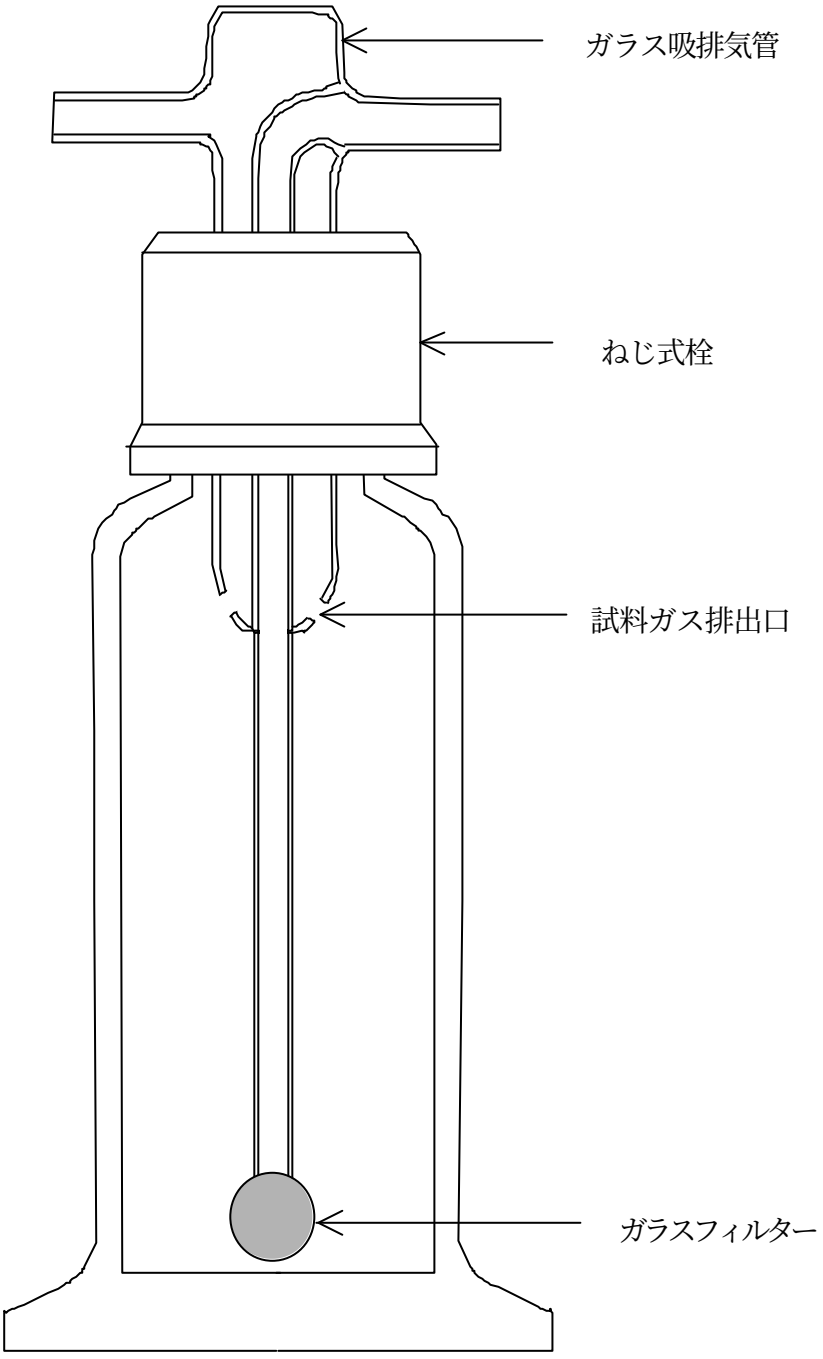
$$S = \frac{S'}{W} \times \frac{L}{60}$$

ここに， S ： 無煙火薬試料より発生する窒素酸化物量（ppm l g^{-1}）

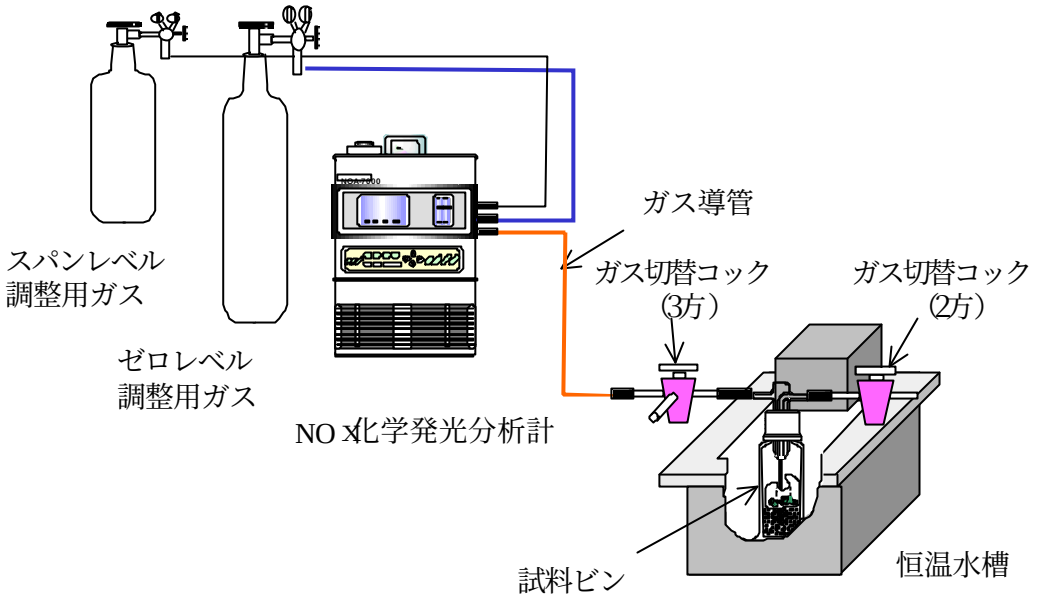
S'： 試料ガス中の窒素酸化物量の時間変化より求めた，試料ガス中の窒素酸化物量の積分値(ppm sec)

L ： NOx 化学発光分析計への試料ガス流入量(l min^{-1})

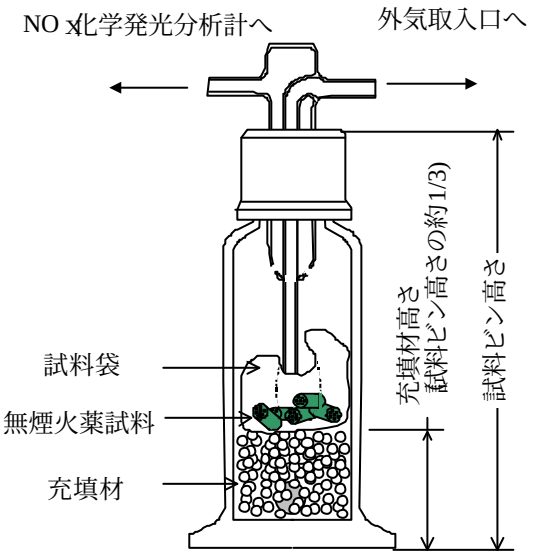
W ： 試料量(g)



付図１ 窒素酸化物迅速試験方法で用いる試料ビンの構造例

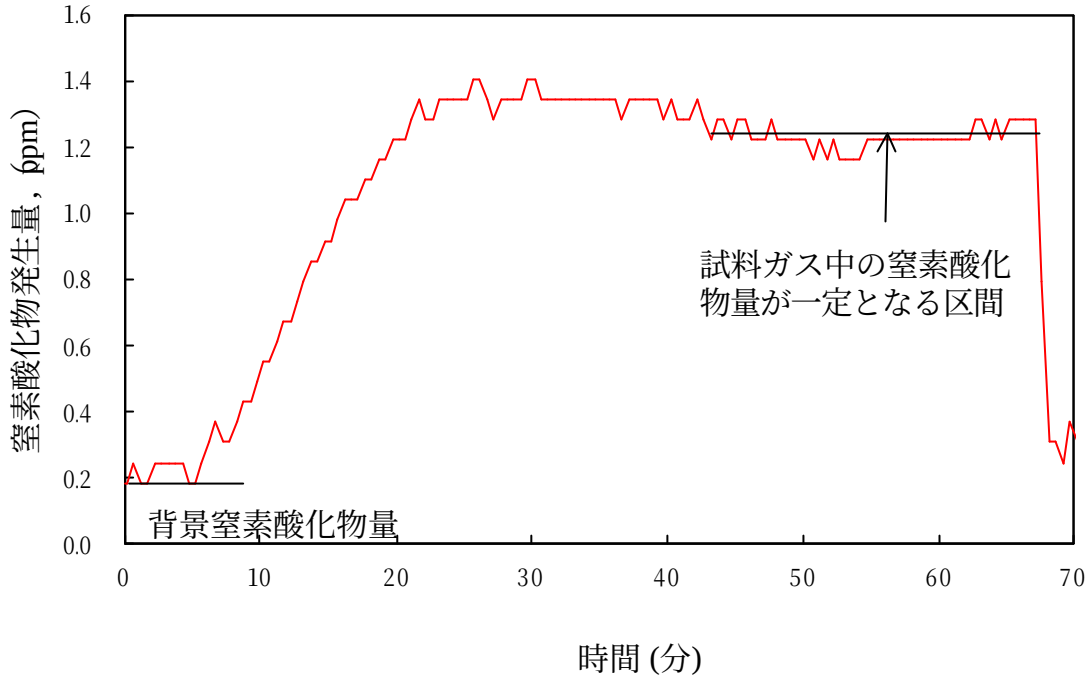


(A)

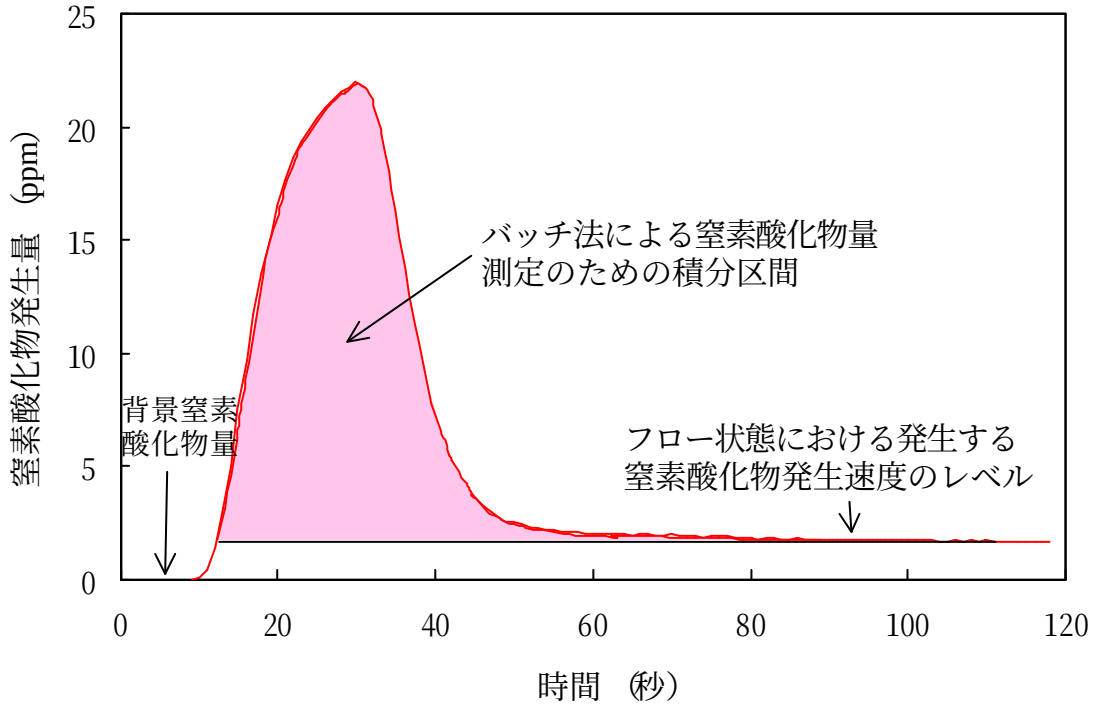


(B)

付図２　窒素酸化物迅速試験方法における試験装置の配置図例
（A）全体配置図 (B) 試料ビン内の充填材及び試料袋の設置例



付図 3 窒素酸化物迅速試験方法（フロー法）による測定結果の例



付図 4 窒素酸化物迅速試験方法（バッチ法）による測定結果の例

ＮＤＳ　Ｋ 4824

窒素酸化物迅速試験方法　解説

この解説は，本体に規定した事項，並びにこれらに関連した事項を説明するもので，規格の一部ではない。

1. 制定の趣旨及び経緯　この規格は，無煙火薬のうち，発射薬，点火薬及び無煙火薬の原料の経年変化に伴う安定度の変化を詳細かつ迅速に評価することを目的としたものである。本規格と類似する規格としては，NDS K 4812B （火薬類安定度試験方法（サーベランス試験法））（昭和 51 年 1 月 17 日制定）が，本規格制定以前には，無煙火薬の安定度を評価する試験方法として防衛庁において用いられていた。しかしながら，NDS K 4812B は，65.5℃において無煙火薬の安定度をサーベランス試験ビン内の窒素酸化物量を試験ビン内が赤褐色へ変色する日数を目視により計測するものである。NDS K 4812B は，同時に多数の試料を測定することが可能であるが，一方，目視での色の変化を確認することから試験結果の客観性及び無煙火薬より発生する窒素酸化物のうち無色の一酸化窒素に対しては，判定することは困難である。 これらの理由により，防衛庁技術研究本部第１研究所弾薬第４研究室において，NDS K 4812B 制定以後の分析技術の高精度化及び迅速化を反映し，NDS K 4812B における問題点を補い，無煙火薬の安定度を正確に判定するための試験方法についての研究を行い，成果を基に防衛庁規格原案を作成した。規格の作成に当たっては，使用する装置及び器具に関して類似する日本工業規格（JIS B 7982）との共通化及び市販の器具で試験が可能であるように配慮した。本規格に類似する規格としては，MIL STD 286C が米国で制定されている。しかしながら，MIL STD 286C においては，無煙火薬を 140℃の高温下における窒素酸化物発生量を測定し評価しているが，防衛庁技術研究本部第１研究所弾薬第４研究室における研究成果により，試験温度約 70℃以上において無煙火薬の劣化機構が変化する研究結果を得ており，試験温度 70℃以下で評価可能にするため，MIL STD 286C とは異なる試験方法を考案し本規格に記述した。

2. 試験方法　本規格では，NOｘ化学発光分析計を用いて無煙火薬試料中より発生する窒素酸化物をフロー法及びバッチ法のいずれかを用いて測定するための試験方法について記述した。フロー法では，無煙火薬試料より発生する窒素酸化物の発生速度を測定することができ，バッチ法では試験ビンを所定時間密閉する間発生する窒素酸化物総量を測定することができる。

2.1 フロー法　フロー法を用いる利点としては，試験方法が，バッチ法に比べ単純であり，かつ，無煙火薬より発生する窒素酸化物の発生速度を直接測定でき，さらに用いる NOｘ化学発光分析計の性能により，発生する窒素酸化物中の一酸化窒素と二酸化窒素の発生速度を分離して測定することが可能な点である。一方，フロー法における問題点としては，安定度が高い無煙火薬試料に対しては，窒素酸化物の発生速度の値が極端に低く，NOｘ化学発光分析計の検出限界以下になる恐れがある

点である。また，無煙火薬試料中に揮発成分を多量に含む場合，測定中に揮発成分が蒸発し，NOx化学発光分析計内のコンバーターにより熱分解を受けて窒素酸化物を発生し，擬似的の窒素酸化物の発生速度が増加して計測される点である。用いる無煙火薬試料においてこのような恐れのある場合は，バッチ法を用いることを推薦する。

2.1 バッチ法 バッチ法を用いる利点としては，安定度の高い無煙火薬試料に対しても試験ビンの密閉時間を長くすることにより，NOx化学発光分析計の検出限界以上で発生する窒素酸化物量を測定することが可能な点にある。一方，バッチ法における問題点としては，規格**付図4**に示すように，窒素酸化物量の計算のために積分計算を行わなければならず，フロー法に比べ計算が煩雑となる点である。また，バッチ法では，窒素酸化物中の一酸化窒素と二酸化窒素の量を分離することは困難である。

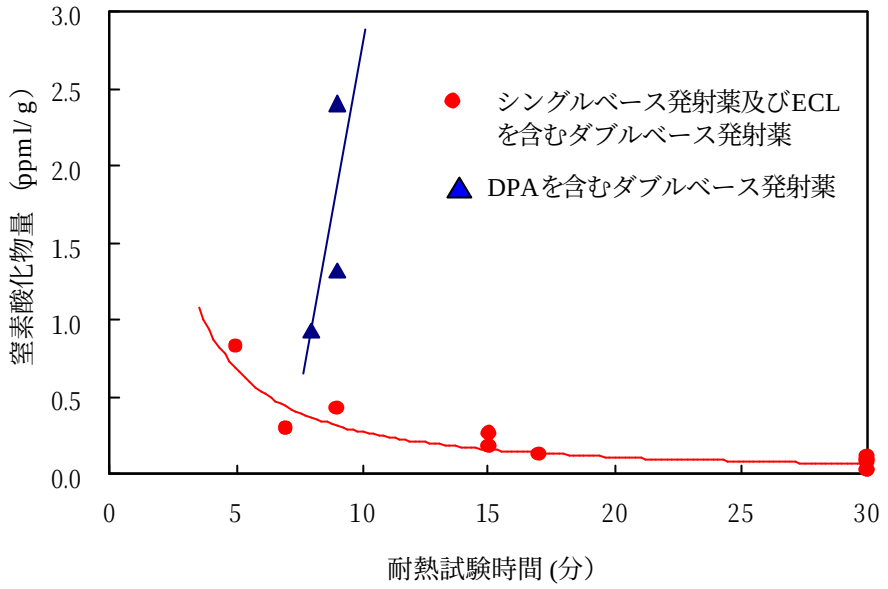
3． 実施例 **解説付図1**にバッチ法で測定したダブルベース発射薬の窒素酸化物量の結果と火薬類取締法における耐熱試験結果との関係を示す。**解説付図1**よりシングルベース発射薬及びエチルセントラリット（ECL）を安定剤として含むダブルベース発射薬は，耐熱試験時間が短くなる（安定度低下）に従って窒素酸化物迅速試験方法により窒素酸化物量が指数的に増加していることが分かる。一方，同じく**解説付図1**より，ジフェニルアミン（DPA）を安定剤として含むダブルベース発射薬は，バッチ法による結果と耐熱試験における結果の間の傾向が，シングルベース発射薬及びエチルセントラリット（ECL）を安定剤として含むダブルベース発射薬の示す傾向と逆になっていることが分かる。この特異な傾向は，耐熱試験においてダブルベース発射薬に含まれるDPAが，試験で用いるよう化カリウムデンプン紙の変色を阻害して，見かけ上耐熱試験時間を増加させているためである。

解説付図2にフロー法で測定した経年に伴うシングルベース発射薬とダブルベース発射薬の窒素酸化物発生速度の結果を示す。**解説付図2**から，シングルベース発射薬及びダブルベース発射薬とも経年によって窒素酸化物発生速度が増加することから，安定度が徐々に低下していくことが分かる。また，ダブルベース発射薬は，シングルベース発射薬に比べて高い窒素酸化物発生速度を示しているが，この現象は，ダブルベース発射薬からは，窒素酸化物のうち二酸化窒素が，シングルベース発射薬に比べ多量に発生しているためであるとの結果を得ている。

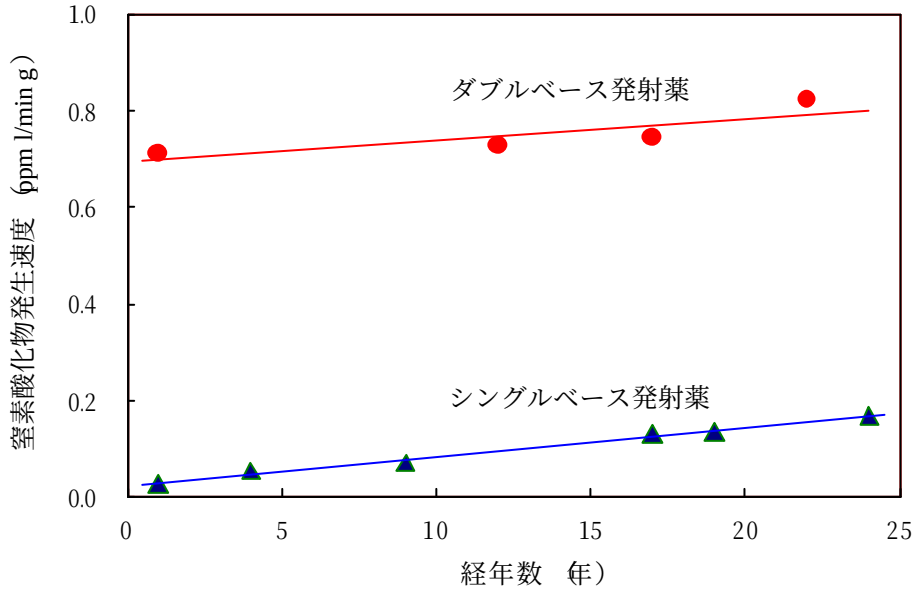
4． 参考文献

1) 木村潤一，“火薬類エージングの研究（第2報）（NOx化学発光法による火薬類の低温熱分解の研究”，防衛庁技術研究本部技報，第6200号，平成3年12月
2) 丸山淳，木村潤一，“マイクロ DSC による火薬類の研究（その1） 硝酸エステルの発熱特性”，防衛庁技術研究本部技報，第6696号，平成11年9月
3) 木村 潤一，”弾火薬の安全寿命と性能寿命 全3回（その1）”， 防衛技術ジャーナル， Vol. 18， No. 10， 4(1998).

4) 木村 潤一, "弾火薬の安全寿命と性能寿命 全３回（その２）", 防衛技術ジャーナル, Vol. 18, No. 11, 4(1998).
5) 木村 潤一, "弾火薬の安全寿命と性能寿命 全３回（その３）", 防衛技術ジャーナル, Vol. 18, No. 12, 12(1998).



解説付図１ 窒素酸化物迅速試験方法（バッチ法)による発射薬の窒素酸化物量測定結果と耐熱試験における耐熱試験時間との関係（試料ビン密閉時間３０分での結果)



解説付図２ 窒素酸化物迅速試験方法（フロー法）による発射薬の窒素酸化物発生速度の経年変化依存性